

TEHNOLOGIJA JEDKANJA ALUMINIJEVIH KATODNIH FOLIJ ZA ELEKTROLITSKE KONDENZATORJE

Leopold Vehovar, Stanislav Vehovar

KLJUČNE BESEDE: aluminijeve folije, katodne folije, elektrolitski kondenzatorji, kemični sestav, mikrostruktura, elektrokemično jedkanje, tehnologija jedkanja, lastnosti materiala, tehnološke lastnosti, rezultati preskušanja

POVZETEK: Cilj raziskovalnega dela je bil razvoj tehnologije jedkanja aluminijevih katodnih folij za elektrolitske kondenzatorje. V povezavi z metalurškimi faktorji v materialu je bil raziskovan vpliv različnih jedkalnih raztopin, njihove temperature in elektrokemičnih parametrov jedkanja, ki kreirajo kapacitivnost folij.

ETCHING TECHNOLOGY OF ALUMINIUM CATHODE FOILS FOR ELECTROLYTIC CAPACITORS

KEY WORDS: aluminium foils, cathode foils, electrolytic capacitors, chemical composition, microstructure, electrochemical etching, etching technology, materials preparaties, technological preparaties, test results

ABSTRACT: The aim of this research work was to develop the etching technology of aluminium cathode foils for electrolytic capacitors. In connection with metallurgical factors in materials, the influence of different etching solutions and its temperatures have been researched, and quite so electrochemical etching parameters, which create capacity of foils.

1. UVOD

Tehnologija izdelave elektrolitskih kondenzatorjev je že vrsto let usmerjena v produkcijo folij s čim večjo kapacitivnostjo. To omogoča izdelavo manjših kondenzatorjev, kar je pomembno za številno industrijo. Kapacitivnost folij pa je odvisna od topologije njihove površine, ki mora biti dovolj razvejana, kajti kapacitivnost je v direktni povezavi s površino.

Kapacitivnost predstavlja:

$$C = \frac{Q}{U}$$

pri čemer je C kapacitivnost (F), Q je naboj oz. elektrina (As), U pa napetost (V) med elektrodami kondenzatorja.

Odvisnost med kapacitivnostjo in površino S (m²) elektrode (npr. katodne folije) lahko zapišemo:

$$C = \varepsilon \frac{S}{d}$$

ε je dielektrična konstanta (F/m), d pa razdalja (m) med elektrodama.

Čim večja je torej površina folije po jedkanju, tem večja je kapacitivnost.

Predpostavili smo, da stanje površine, t.j. razvejanost izjed ni odvisna le od vrste elektrolita in pogojev zunanje polarizacije (gostote toka pri elektrotermičnem jedkan-

ju), temveč tudi od elektrokemičnih reakcij na površini folije in v jamicah, katerih kinetika je pogojena z odzivom materiala z vsemi njegovimi značilnostmi, kot so mikrostruktura, velikost in razporeditev različnih faz, kristalna zgradba, napake v kristalni mreži, gostota dislokacij in v zvezi s tem različna napetostna stanja v kristalni mreži.

Na kinetiko korozijskih procesov vpliva tudi sestava elektrolita, njegova pH vrednost, stopnja disociacije in tudi njegova električna prevodnost. Da bi ustvarili čim več korozijskih žarišč, je bilo torej potrebno izkoristiti vse prednosti materiala in elektrolita ter na tej osnovi ustvariti kompromis med globino jamic, njihovo razvejanostjo in številom.

2. RAZISKAVE IN ZAKLJUČKI

2.1. Osnovne karakteristike katodne folije

Osnovno – nejedkano folijo z debelino 40 μ m je izdelal IMPOL iz Slovenske Bistrice. Kemična sestava zlitine je prirejena tako, da omogoča bodisi primarne, bodisi sekundarne mikrostrukturne izločke, ki direktno vplivajo na jedkalne sposobnosti folije. Sestava končno izbrane zlitine je naslednja:

%Fe	%Mn	%Cu	%Si	%Mg	%Zn	%Ti	%Al
0,64	1,23	0,20	0,23	0,0034	0,0027	0,02	ostanek

Različna toplotna obdelava in način valjanja kreirata mikrostrukturo folije. Ugotovili smo, da se v matrici nahaja intermetalna faza (sivi izločki na sl. 1), ki jo sestavljajo elementi Al, Fe in Mn, ta kompleks pa vsebuje še manjši delež Cu. Glede na matrico je ta faza katodne narave, njena ugodna porazdelitev po celotnem volumnu zrn pa omogoča dovolj veliko termodinamično nestabilnost folije in s tem nastajanje drobnih jamic pri jedkanju (sl. 2).

Kristalno zrno folije je drobno. Zaradi valjanja od 0,5 mm na končno debelino 40 µm pa je deformirano v smeri valjanja. Takšen postopek hladne deformacije povečuje gostoto dislokacij v materialu in s tem jedkalno sposobnost folije.

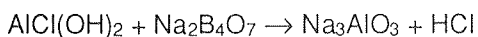
2.2. Jedkanje folij

Jedkanje folij predstavlja degradacijo materiala, zato je potrebno upoštevati vse zakonitosti elektrokemičnega procesa na elektrodnih površinah. Za uspešno jedkanje so poleg notranjih dejavnikov (mikrostrukture) predvsem bistveni zunanji npr. številni ioni v elektrolitu (zelo vplivni so Cl⁻ ioni), ki preprečujejo pasivacijo kovine z ioni oksidacijskega karakterja. Pravilno razmerje redukcijskih in oksidacijskih komponent in še posebej ustrezen dodatek različnih moderaterjev, ki regulirajo korozijski proces (hitrost jedkanja, globino in razvejanost jamic itd.), omogoča jedkanje folij z visoko kapacitivnostjo. Pri tem pa je pomembna še temperatura elektrolita in gostota istosmernega toka jedkanja, oz. potencial anodne reakcije.

Postopek jedkanja sestavljajo različne faze in sicer:

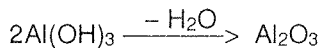
- Razmaščevanje folije;
- Aktivacija površine (elektrokemično, kemično ali mehansko s krapavljenjem);
- Elektrokemično jedkanje z istosmernim tokom ali kombinacijo izmenični – istosmerni tok;
- Spiranje jedkane folije z vročo vodo (45-50°C);
- Spiranje s čisto tekočo vodo;
- Spiranje v 1-2% vodni raztopini Na₂B₄O₇ pri 100°C 10-15 minut;
- Spiranje s čisto tekočo vročo vodo 2-5 minut;
- Kratkotrajno sušenje folije med žarečo električno spiralo.

Procesi spiranja jedkane folije izrazito vplivajo na kvaliteto folije, kajti v jamicah zaostali kloridi vezani kot AlCl(OH)₂, lahko bistveno zvišajo življensko dobo kondenzatorja. Z dodatkom Na₂B₄O₇ v vodo za spiranje dosežemo, da se sicer težko odstranljivi AlCl(OH)₂ pretvarja v slabo adherentne in topne komponente, ki se s spiranjem odstranijo s površine folije. Redukcija je naslednja:

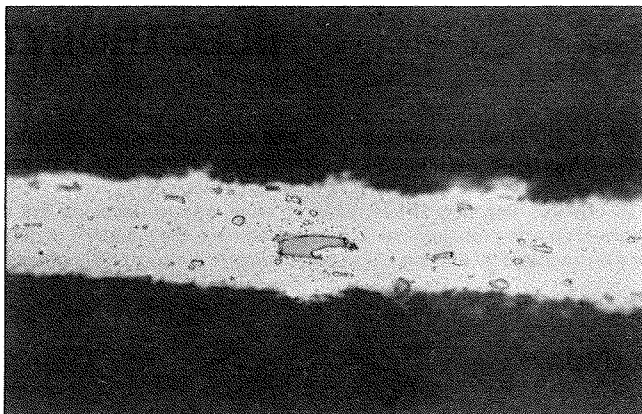


Kratkotrajno sušenje (žarjenje) folije omogoča predvsem nastajanje alumine (Al₂O₃), ki preprečuje tvorbo Al

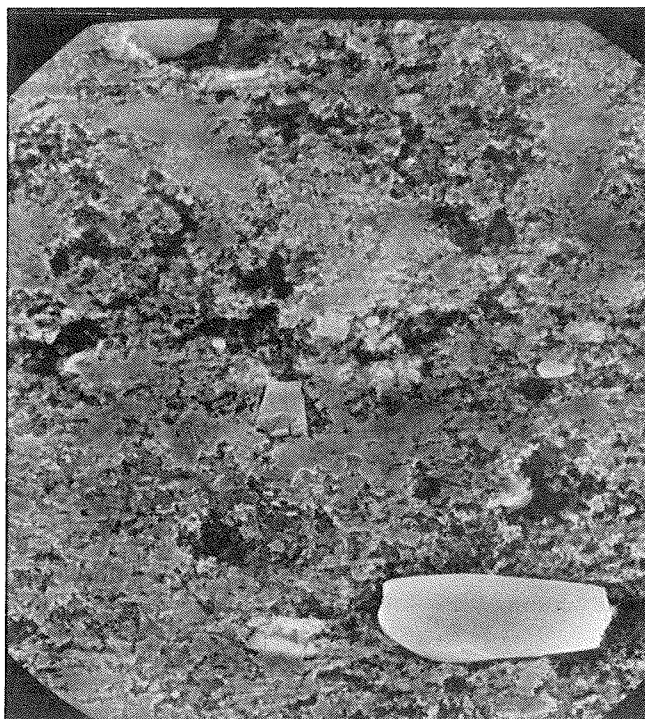
hidroksida z reakcijo aluminija in elektrolita v kondenzatorju. Nastajanje hidroksida namreč zmanjša površino in s tem kapacitivnost. Alumina nastaja z dehidratizacijo Al(OH)₃:



Mnoge raziskave, ki smo jih izvedli so pokazale določene zakonitosti, ki kreirajo dogajanje na elektrodnih površinah. Jedkanje pri previsokih napetostih sicer omogoča nastajanje razvejanih jamic, vendar pa je njihova rast izrazito usmerjena v globino. Med številnimi jamicami tako ostajajo še vedno nejedkana pasivna področja (sl. 3). Takšen mehanizem je možen zato, ker je pasivni film katodne narave, maloštevilne jamice pa imajo majhno površino, oz. veliko gostoto anodnega toka. Posledica tega je globinska usmerjenost rasti jamic na določenih lokacijah. Takšna folija ima nizko kapacitivnost



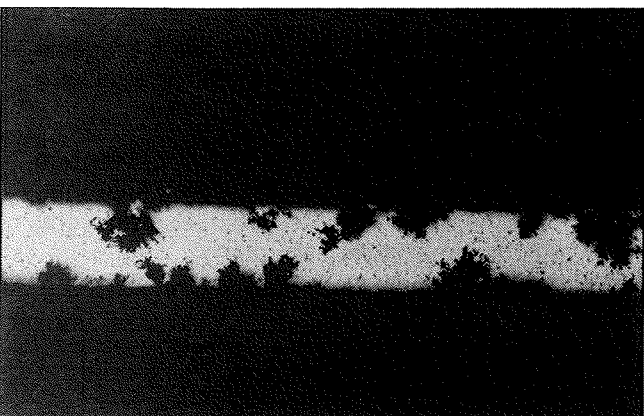
Sl. 1: pov. 500x: Mikrostruktura folije z značilnimi katodnimi izločki intermetalne faze.



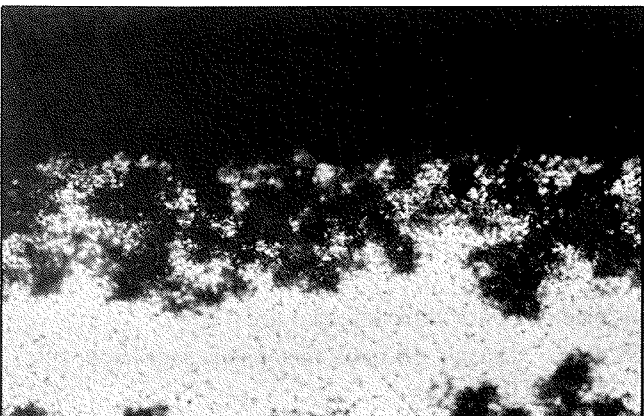
Sl. 2: SEM posnetek katodne intermetalne faze, v okolici katere se anodna Al-matrica intenzivno jedka. Pov. 3000x.



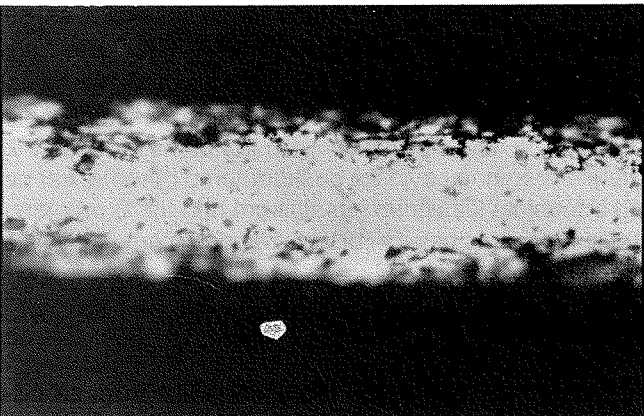
Sl. 3: pov. 500x: Lokalno jedkanje folije.



Sl. 4: pov. 200x: Globoke izjede znižujejo nateznost in žilavost folije.



Sl. 5: pov. 500x: Razraščanje jamic v obliki številnih tunelov.



Sl. 6: pov. 500x: Jedkana folija s kapacitivnostjo 200 F/cm² in pretržno silo 56 N/10 mm.

in slabe mehanske lastnosti zaradi zmanjšanja nosilnega preseka (sl. 4). Podobne anomalije nastajajo pri uporabi prevelike količine oksidantov, ali neprimerne količine različnih modifikatorjev anorganskega ali organskega izvora.

Pravilno jedkanje zavzema celotno površino, številne jamice pa so medsebojno povezane s tuneli, ki nastajajo na drsnih ravninah kristala in po kristalnih mejah (sl. 5). Tako ostaja nosilni presek nepoškodovan (sl. 6). S takšnim načinom jedkanja smo pri 40 µm debeli foliji dosegli kapacitivnost od 212 do 233 F/cm² in primerno pretržno silo folije (do 68 N/10 mm). Pri jedkanju folij z večjo kapacitivnostjo pa trdnost materiala izrazito pade. Pri 300 F/cm² znaša pretržna sila le 18 N/10 mm, kar je nižje od zahtev npr. Alusingena, ki za 40 µm debelo folijo predpisuje minimalno 24 N/10 mm.

Po naših izkušnjah je najprimernejši medij za jedkanje raztopina, ki vsebuje NaCl, HCl in različne anorganske modifikatorje. Takšen elektrolit je v celoti disociiran, ima visoko električno prevodnost ter stabilnost do 80°C. Gostota toka jedkanja znaša 1,25 A/cm², napetost pa 5V.

LITERATURNI VIRI

1. J. A. Houldsworth, H. Schmickl: Electrolytic Capacitors for Industrial Applications, Electronic Components and Applications, Vol. 3, No. 3, May 1981, str. 167-173
2. K. Kubo in sodelavci: A Miniaturized Aluminium Solid Capacitor, New PR Type Aloxeon, Fujitsu Sc. Tech. Journal, September 1968, str. 59-85
3. H. Igarashi, S. Shimizu, Y. Kubo: Development of a New Al-Ti Al-loy Electrolytic Capacitor, IEEE Transactions, Hybrids and Manufacturing Technology, Vol. CHMT-6, Dec. 1983, str. 363-371
4. C. G. Dunn in sodelavci: A SEM Study of Etched Aluminium Foil for Electrolytic Capacitors, J. Electrochem. Soc., Vol. 118, No. 2, 1971, str. 381
5. J. M. Albella in sodelavci: A Mathematical Approach to the C-V Product in Aluminium Electrolytic Capacitors, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Sc. and Tech. Vol. 125, No. 12, Dec. 1978, str. 1950-1954
6. H. Tominaga, S. Hiyoma, H. Sasaki: Electron Microscopic Study of Growth Mechanism of Anodic Oxide Films on Aluminium, Fujitsu Sc. Tech. Journal, March 1968, str. 183-219.

*Doc. dr. Vehovar Leopold, dipl. ing. met.
Inštitut za kovinske materiale in tehnologije,
Lepi pot 11,
61000 Ljubljana, Slovenija*

*Vehovar Stanislav, dipl. ing. met.
IMPOL Slovenska Bistrica,
62310 Slovenska Bistrica*

Prispelo: 12. 02. 1992

Sprejeto: 10. 03. 1992